

应用 VASP 分析含氧碳化硅的拉伸性能

杜晓超^{1,2}, 牛风雷¹

(1. 华北电力大学 核科学与工程学院, 北京 102206;

2. 三峡大学 机械与动力学院, 湖北 宜昌 443002)

摘要:利用 VASP 模拟了含氧碳化硅晶体的理想拉伸过程, 研究间隙位氧原子和替换位氧原子对碳化硅机械性能的影响。研究发现掺氧碳化硅的应力-应变曲线在峰值之后出现突然下降, 说明含氧碳化硅的机械性能发生了变化。同时还分析了不同掺氧方式碳化硅模型的拉伸强度和杨氏模量, 结果显示, 含氧碳化硅的拉伸强度和杨氏模量均有不同程度的减弱。

关键词: VASP; 含氧碳化硅; 拉伸强度; 杨氏模量

中图分类号: TL341

文献标志码: A

文章编号: 1000-6931(2016)05-0880-04

doi: 10. 7538/yzk. 2016. 50. 05. 0880

Analysis on Tensile Property of Oxygen Doped SiC by VASP

DU Xiao-chao^{1,2}, NIU Feng-lei¹

(1. School of Nuclear Science and Engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China;

2. College of Mechanical and Power Engineering, Three Gorges University, Yichang 443002, China)

Abstract: VASP code was used to study the ideal tensile process of oxygen doped SiC in this paper. The effects of the oxygen interstitial and substitution models on the mechanical property of SiC were studied. The results show that a brittle deformation occurs in the tensile process of oxygen doped SiC after the peak of stress-strain curve, indicating the change of mechanical property of oxygen doped SiC. The tensile strength and Young's modulus of SiC with different oxygen doped models were calculated. The results show that compared with the bulk SiC, both the tensile strength and the Young's modulus of oxygen doped SiC are reduced in some extend.

Key words: VASP; oxygen doped SiC; tensile strength; Young's modulus

碳化硅(SiC)具有中子吸收截面低、高温强度大、耐腐蚀性能良好及辐照稳定性强等特点, 使其成为第4代反应堆某些关键部位的重要候选材料。特别是高温气冷堆的设计出口温度达到1 000 °C, 在极端的操作环境下, SiC陶瓷和

石墨是燃料包壳的首选材料。在高温高压和强辐射损伤下仍能保持较好的机械性能是成为先进反应堆包壳材料必要的特性, 相比之下, SiC陶瓷较石墨更适于经受相对较大的位移损伤或工程压力。

收稿日期: 2015-04-28; 修回日期: 2015-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(91326108); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(2014XS63)

作者简介: 杜晓超(1976—), 女(满族), 河北保定人, 副教授, 博士研究生, 核电与动力工程专业

纯净 SiC 的构成有 Si 和 C 2 种原子,在结构中每种原子被 4 个他种原子所包围,通过定向的强四面体 SP3 键结合在一起,具有很强的离子共价键,反映出 SiC 是一种结合能量稳定的结构。同时 SiC 具有同质多型的特点,即在化学计量成分相同的情况下具有不同的晶体结构,如立方结构的 3C—SiC、六方结构的 6H—SiC 和 4H—SiC 等。其中 3C—SiC 是唯一具有闪锌矿结构,并具有高熔点和高热导率等的晶体结构类别。

但 SiC 陶瓷本身的固有脆性制约了产品的性能。同时由于制备方法和制造技术水平造成 SiC 材料在生产过程中不可避免地掺入杂质,如氧原子,这些杂质成分对 SiC 材料的机械性能有重要影响。近年来,关于块状 SiC 和 SiC 薄膜的机械性能的研究取得了一定进展。研究 SiC 的机械强度,从原子角度分析 SiC 脆性断裂的原因,是由于原子间结合键的断裂造成的。模拟 SiC 材料的机械拉伸规律时,拉伸应力-应变曲线的峰值位置应对应原子结合键的最终强度^[1]。通过微观计算获取宏观机械性能规律,对工程实践具有指导意义。Lambrecht 等^[2]使用 Qrowan 公式成功计算了 SiC 的强度。Wang 等^[3]通过分子动力学方法用修正的 Tersoff 势能分别模拟了 3C—SiC 和 SiC 薄膜的机械拉伸行为,并计算了 3C—SiC 和 SiC 薄膜的拉伸强度。Li 等^[4]使用第一性原理计算了 β -SiC 的理想拉伸强度。2013 年, Rosso 等^[5]计算了 SiC 中氧原子的替换位结合能,计算结果发现,氧原子替换碳原子位的结构较替换硅原子位的更稳定。

目前关于氧原子等杂质对 SiC 机械性能影响的研究相对较少。本文使用第一性原理对含氧 3C—SiC 进行研究,通过模拟计算应力-应变规律获得含氧 SiC 的理想拉伸强度和杨氏模量。

1 建立模型

为研究氧原子对 SiC 机械性能的影响,首先构造 1 个 3C—SiC 超级晶胞,通过用氧原子替换 C/Si 原子或在晶格间隙添加氧原子的方式构建氧掺杂的 3C—SiC 模型,然后进行结构优化,最后进行理想拉伸计算。对不同的 SiC 模型进行 [100] 方向上的拉伸,获得理想拉伸条

件下的应力-应变规律。通过分析计算结果,获得掺氧 SiC 模型的理想拉伸强度、能承受的最大应变及杨氏模量等。

在 VASP^[6-7] 程序下,首先构造 1 个 $2 \times 2 \times 2$ 的 3C—SiC 超晶胞结构。对于 3C—SiC 晶体类型,1 个晶胞单元包含有 4 个 C 和 4 个 Si,构造的 $2 \times 2 \times 2$ 超晶胞结构中包含 64 个原子,如图 1 所示。图中较大的浅灰色球为硅原子,较小的深灰色球为碳原子,周期性排列的碳硅原子具有相同的对称性。采用周期性边界条件处理边界原子,即边界原子与其他同种类原子一样,处于相同的作用环境。

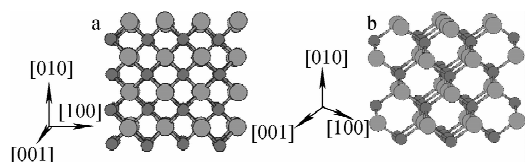


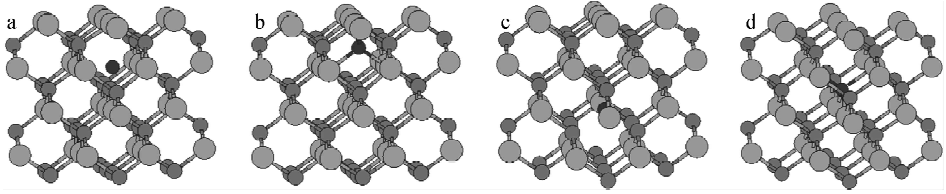
图 1 SiC 超晶胞结构

分别在 [001] (a) 和 [101] (b) 方向的视图

Fig. 1 Lattice structure of SiC shown in two directions of [001] (a) and [101] (b)

在图 1 所示的 SiC 晶体结构中,氧原子的掺杂方式有两种可能:替换位和间隙位。替换位是氧原子占用 C 或 Si 的位置,即用 1 个氧原子替换超晶胞结构中的 1 个 C 或 Si 原子,形成含氧的 SiC 结构;间隙位是添加氧原子到 SiC 晶格结构的间隙处形成含氧结构。含 1 个氧原子的超晶胞结构如图 2 所示,其中浅灰色为 Si 原子,深灰色为 C 原子,黑色为氧原子。两种间隙位的掺氧模型分别为 I_c 系统(图 2a)和 I_{Si} 系统(图 2b),系统包含 1 个氧原子、32 个 Si 原子和 32 个 C 原子。两种替换位掺氧模型分别为 S_{Si} 系统(图 2c)和 S_C 系统(图 2d)。 S_{Si} 系统包含 1 个氧原子、31 个 Si 原子和 32 个 C 原子, S_C 系统包含 1 个氧原子、32 个 Si 原子和 31 个 C 原子。所以掺氧方式不同,获得的 SiC 模型的结构和原子种类也不相同。

将超晶胞 SiC 结构进行不同方式的掺杂,然后使用 VASP 程序对含氧 SiC 系统进行优化弛豫和拉伸模拟。如图 2 所示, I_c 系统为间隙位掺杂方式,氧原子处于碳原子四面体中心



a—I_C系统;b—I_{Si}系统;c—S_{Si}系统;d—S_C系统

图2 SiC超晶胞中氧原子的掺杂方式

Fig. 2 Doping method of O atom in SiC supercell

位置;I_{Si}系统为间隙位掺杂方式,氧原子位于Si原子四面体中心位置;S_{Si}系统为替换位掺杂方式,氧原子替换1个Si原子;S_C系统为替换位掺杂方式,氧原子替换1个C原子。SiC体系的总能量和SiC的电子结构用PAW^[8-9]和密度泛函理论DFT^[10-11]进行计算。运用VASP程序对不同模型系统进行拉伸计算,拉伸运算的参数设置为:截断能ENCUT=520 eV,最大允许误差EDIFF=0.000 01,控制参数ISIF=3,离子步数取NSW=1 000,布里渊区KPOINTS为 $2 \times 2 \times 2$,拉伸方向为 $[100]$ 方向,每次拉伸的步长 $\Delta\epsilon=0.02$,总计算拉伸步数step=20。

2 计算结果分析

2.1 抗拉强度与最大应变

使用VASP程序对模型系统进行模拟理想拉伸。对于不同掺氧方式的模型系统,设置相同的参数、步长和拉伸周期,并将各含氧模型的计算结果与纯净SiC的结果进行比较,结果示于图3。由图3可看出,SiC超晶胞系统的应力-应变曲线先升高后下降,是光滑的;而4种不同含氧模型的应力-应变曲线也是先升高后下降,但与之不同的是,含氧模型的应力-应变曲线在峰值之后均发生了陡降。4种含氧模型的应力随应变的变化规律都可分3个阶段描

述:最初随着应变的增加,应力近线性增加;然后应力在达到峰值后发生陡降;最后应力下降并保持在低于20 GPa范围内。

各模型的拉伸计算结果可概括为以下几点。

1) 拉伸含氧SiC材料,拉伸初期的应力-应变关系近似为线性规律,对应弹性形变阶段。

2) 在应力-应变曲线的峰值之后,应力随应变的增加发生陡降,说明出现脆性变形的转变。

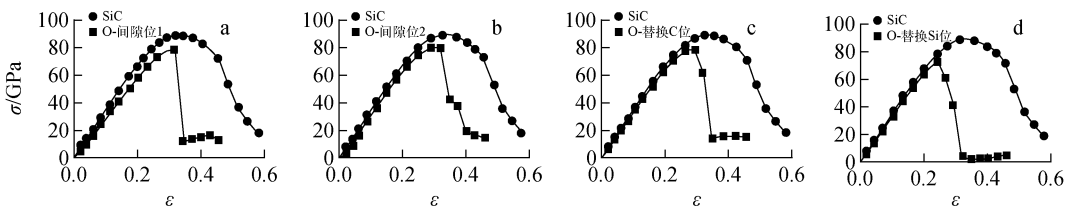
3) 与纯净SiC的应力-应变曲线相比,含氧SiC的拉伸强度(即峰值)均明显降低,说明氧原子的存在使得SiC材料的抗拉强度减弱。

4) 4种含氧模型的拉伸最大应变存在差别,具体的计算结果列于表1,说明最大应变与掺氧方式有关。结果显示替换位模型的最大应变较间隙位模型的结果要小,特别是替换硅原子的模型算例,拉伸S_{Si}系统的最大应变仅为0.24,明显小于其他几个模型,这与S_{Si}系统的稳定性较差^[5]有关。

从模拟理想拉伸过程可看出,纯净SiC在被拉伸的过程中有一个从弹性变形到塑性变形的转化,而掺氧SiC在拉伸过程中表现出从弹性变形转化为脆性变形的改变。

2.2 杨氏模量

通过分析模拟计算结果,得到掺氧SiC的



a—I_C系统;b—I_{Si}系统;c—S_C系统;d—S_{Si}系统

图3 纯净SiC和掺氧SiC的应力-应变曲线

Fig. 3 Stress-strain curve for oxygen doped SiC and SiC

杨氏模量,如图 4 所示,其中 SiC 对应不含氧的 SiC 超晶胞结构,I1、I2 为间隙位掺氧 SiC,O-C 为氧替换碳原子的 S_C SiC,O-Si 为氧替换硅原子的 S_{Si} SiC。从图 4 可看出,SiC 掺杂模型的计算结果均低于 SiC 超晶胞的计算结果,说明掺氧后 SiC 的杨氏模量发生了变化。由表 1 可见,纯净 SiC 的杨氏模量约为 320 GPa,间隙位掺氧 SiC 的杨氏模量分别约为 279 GPa 和 295 GPa,替换位掺氧 SiC 的杨氏模量约为 290 GPa 和 310 GPa。2 种方式的含氧 SiC 的杨氏模量均明显低于纯净 SiC,即含氧 SiC 的杨氏模量降低。

表 1 理想拉伸计算结果

Table 1 Result of ideal tensile calculation

| 计算模型 | 最大应变 | 抗拉强度/GPa | 杨氏模量/GPa |
|--------------------|------|----------|--------------|
| SiC | 0.32 | 89.5 | 320.29±6.97 |
| I _C 系统 | 0.32 | 78.72 | 279.24±3.43 |
| I _{Si} 系统 | 0.32 | 79.41 | 295.54±9.04 |
| S _C 系统 | 0.29 | 79.12 | 289.90±10.62 |
| S _{Si} 系统 | 0.24 | 73.32 | 309.70±6.03 |

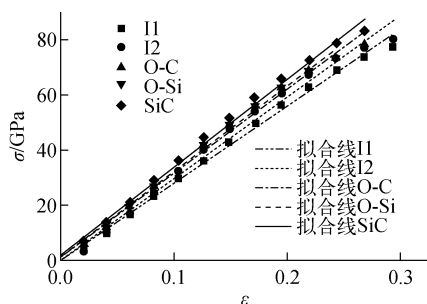


图 4 纯净 SiC 和掺氧 SiC 的拉伸应力与杨氏模量的拟合曲线

Fig. 4 Fitting curves for tensile stress and Young's modulus of SiC and four samples of oxygen doped SiC

3 结论

建立了 SiC 超晶胞结构,分别在不同间隙位和替换位掺杂 1 个氧原子,形成了 4 种含氧 SiC 模型,然后使用 VASP 程序模拟计算了 SiC 模型的理想拉伸过程,分析了不同掺氧方式下 SiC 的理想拉伸性能。与纯净 SiC 的理想拉伸过程不同,替换位和间隙位含氧 SiC 的应力拉伸均表现

出从弹性变形到脆性变形的转变。

对计算结果进行分析发现,含氧 SiC 模型的抗拉强度和杨氏模量均低于纯净 SiC 的相应数值,同时发现掺氧方式对抗拉强度和杨氏模量的影响规律不明显,但替换位掺氧模型的最大应变明显低于间隙位掺氧模型的最大应变,即氧原子对 SiC 材料的机械强度和脆性产生了明显影响。

参考文献:

- [1] LI T S, MORRIS J W, Jr., CHRZAN D C. Ideal tensile strength of B2 transition-metal aluminides [J]. Phys Rev B, 2004, 70: 1-5.
- [2] LAMBRECHT W R L, SEGALL B, METHFESSEL M, et al. Calculated elastic constants and deformation potentials of cubic SiC[J]. Phys Rev B, 1991, 44: 3 685-3 694.
- [3] WANG Wenxiu, NIU Lisha, ZHANG Yangyang, et al. Tensile mechanical behaviors of cubic silicon carbide thin films[J]. Computational Materials Science, 2012, 62: 195-202.
- [4] LI W, WANG T. Elasticity stability and ideal strength of β -SiC in plane-wave-based *ab initio* calculations[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 3 993-4 001.
- [5] ROSSO E F, BAIERLE R J. Oxygen doped SiC nanowires: An *ab initio* study[J]. Chem Phys Lett, 2013, 568-569: 140-145.
- [6] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals[J]. Phys Rev B, 1993, 47: 558-561.
- [7] KRESSE G, HAFNER J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium [J]. Phys Rev B, 1994, 49: 14 251-14 269.
- [8] BLOCHL P E. Projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1994, 50: 17 953-17 979.
- [9] KRESSE G, JOUBERT D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method[J]. Phys Rev B, 1999, 59: 1 758-1 775.
- [10] HOHENBERG P, KOHN W. Inhomogeneous electron gas [J]. Phys Rev, 1964, 136: B864-B871.
- [11] KOHN W, SHAM L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects [J]. Phys Rev, 1965, 140: A1 133-A1 138.